






Unsaturated ethylene polymers.**Patent number:** JP1501556T**Publication date:** 1989-06-01**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- international: C08F4/64; C08F4/642; C08F4/6592; C08F210/16;
C08F210/18; C08F210/02; C08F4/00; C08F210/00;
(IPC1-7): C08F4/64; C08F210/18

- european: C08F210/18

Application number: JP19880501191T 19871216**Priority number(s):** US19860944381 19861219**Also published as:**

 EP0273654 (A2)
 WO8804674 (A1)
 FI883825 (A)
 EP0273654 (A3)
 EP0273654 (B2)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP1501556T

Abstract of correspondent: **EP0273654**

Ethylene alpha, internal nonconjugated diene unsaturated copolymers and higher interpolymers having structural characteristics that provide improved physical properties and processability. The ethylene polymers of the invention have narrow molecular weight distribution and/or narrow composition distribution and/or a low cluster index. Ethylene/1,4-hexadiene and ethylene/vinyl cyclohexene polymers have residual unsaturation for subsequent modifications and for applications with improved toughness, printability, melt processability, and other advantageous characteristics.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公表特許公報 (A)

平1-501556

⑬ 公表 平成1年(1989)6月1日

⑭ Int. Cl.⁴
C 08 F 210/18
4/64

⑮ 識別記号
M J M

⑯ 庁内整理番号
8319-4J

⑰ 審査請求 未請求
予備審査請求 未請求

⑱ 部門 (区分) 3 (3)

(全 14 頁)

⑲ 発明の名称 不飽和エチレンポリマー

⑳ 特 願 昭63-501191

㉑ 出 願 昭62(1987)12月16日

㉒ 翻訳文提出日 昭63(1988)8月19日

㉓ 国 際 出 願 PCT/US87/03299

㉔ 国際公開番号 WO88/04674

㉕ 国際公開日 昭63(1988)6月30日

優先権主張 ㉖ 1986年12月19日 ㉗ 米国 (U S) ㉘ 944,381

⑳ 発 明 者 ウェルボーン、ハワード・カー アメリカ合衆国77019テキサス州ヒューストン、バーモント・アベ
チス・ジュニア ニュー 1952
㉑ 発 明 者 オーステン、リチャード・グラ アメリカ合衆国77345テキサス州キングウッド、リバー・ヒル・ド
ハム ライブ 4810
㉒ 出 願 人 エクソン・ケミカル・パテン アメリカ合衆国07036-0710ニュー・ジャージー州 リンデン、イ
ツ・インク ースト・リンデン・アベニュー 1900
㉓ 代 理 人 弁理士 山崎 行造 外3名
㉔ 指 定 国 AU, BR, DK, FI, HU, JP, KR, NO

① 要 旨 (内容に支障なし)

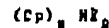
特許請求の範囲

1. エチレンと、 α -内部非共役ジエンを含む少なくとも1種類のモノマーとの重合によって作られるコポリマー組成物であって、その重合中に上記少なくとも1種類のモノマーの単位を少なくとも3モルパーセント組み入れており、約9またはそれ以下のクラスター指数を有し、15重量パーセントより少ない α -オレフィン含量を持つコポリマー組成物。
2. 分子量分布が約3またはそれ以下である請求項1に記載のコポリマー組成物。
3. 分子量分布が約2.5またはそれ以下である請求項2に記載のコポリマー組成物。
4. 分子量分布が約2である請求項3に記載のコポリマー組成物。
5. コポリマーの55重量パーセントより多くが組成物のモルパーセントであらわしたメジアンモノマー含量の50パーセント以内であるというモノマー分布を有する請求項1のコポリマー組成物。
6. モルパーセントでメジアンモノマー含量の50パーセント以内のコポリマーが85重量パーセントより多い請求項5に記載のコポリマー組成物。
7. クラスター指数が約1またはそれ以下である請求項1に記載のコポリマー組成物。
8. クラスター指数が約5またはそれ以下である請求項7に記載のコポリマー組成物。

9. 上記ジエンを約0.1-25モルパーセント含むモノマー組成を有する請求項1に記載のコポリマー組成物。
10. 上記ジエンを約0.1-10モルパーセント含むモノマー組成を有する請求項9に記載のコポリマー組成物。
11. 上記ジエンを0.1-2モルパーセント含むモノマー組成を有する請求項9に記載のコポリマー組成物。
12. コポリマーがエチレン、上記ジエンおよび少なくとも1種類のその他の重合可能不飽和モノマーから成るインターポリマーである請求項1に記載のコポリマー組成物。
13. 上記少なくとも1種類のその他の重合可能不飽和モノマーが α -オレフィンである請求項1に記載のコポリマー組成物。
14. 上記 α -オレフィンがプロピレン、ブテン1またはヘキセン-1である請求項1に記載のコポリマー組成物。
15. 約0.85-1.0の密度を有する請求項1に記載のコポリマー組成物。
16. 約0.87-0.90の密度を有する請求項15に記載のコポリマー組成物。
17. 約0.90-0.915の密度を有する請求項15に記載のコポリマー組成物。
18. 約0.915-0.940の密度を有する請求項15に記載のコポリマー組成物。
19. 約0.940-0.950の密度を有する請求項15に記載のコポリマー組成物。

20. コポリマーの55重量パーセントより多くが、モルパーセントでメジアンコモノマー含量の50パーセント以内にあるというコモノマー組成分布を有する請求項2に記載のコポリマー組成物。
21. コポリマーが、その構造内に少なくとも1種類のコモノマーの単位を少なくとも5モルパーセント組み入れている請求項1に記載のコポリマー組成物。
22. 上記少なくとも5モルパーセント単位の上記少なくとも1種類のコモノマーが上記ジエンの単位を少なくとも約0.01モルパーセント含む請求項1に記載のコポリマー組成物。
23. 上記ジエンを少なくとも約0.1モルパーセント単位含む請求項22に記載のコポリマー組成物。
24. 上記ジエンを少なくとも1モルパーセント単位含む請求項23に記載のコポリマー組成物。
25. 上記ジエンを少なくとも約3モルパーセント単位含む請求項24に記載のコポリマー組成物。
26. 上記ジエンを少なくとも5モルパーセント単位含む請求項25に記載のコポリマー組成物。
27. 上記少なくとも3モルパーセント単位の少なくとも1種類のコモノマーが實質上上記ジエンから成る請求項1に記載のコポリマー組成物。
28. 上記ジエンが環状ジエンである請求項1に記載のコポリマー組成物。
29. 上記環状ジエンが置換または未置換の1,4-ヘキサジ

- エンである請求項28に記載のコポリマー組成物。
30. 上記ジエンが1,4-ヘキサジエンである請求項29に記載のコポリマー組成物。
31. 上記ジエンが環状ジエンである請求項1に記載のコポリマー組成物。
32. 上記環状ジエンが4-ビニルシクロヘキサンである請求項1に記載のコポリマー組成物。
33. 上記ジエンが1,4-ヘキサジエンである請求項27に記載のコポリマー組成物。
34. 約9またはそれ以下のクラスター指数、約3またはそれ以下の分子量分布、コポリマーの55重量パーセントより多くがモルパーセントでメジアンコモノマー含量の50パーセント以内にあるというコモノマー組成分布を有する、エチレンと α -内部非共役ジエン（ジオレフィン）とのコポリマー組成物であって、周期表のIVB, VB, およびVIB族の金属メタロセンおよびアルモキサンまたはそれらの反応生成物から成る触媒系の存在下における重合によって形成され、15重量パーセントより少ない α -ジオレフィン含量を有するコポリマー組成物。
35. 触媒系メタロセンが



によってあらわされ、ここでCpは置換または未置換シクロペンタジエニル基で、Mは、IVB, VBまたはVIB族遷移金属で、RおよびR'が、独立的に選ばれたハロゲン、1~10の炭素原子を有するヒドロカルビル基またはヒド

特許 (内容に変更なし)
明 細 書

発明の名称

不飽和エチレンポリマー

発明の要旨

本発明は概して不飽和エチレンポリマーに関するものであり、より詳細に言うならば低密不飽和を有し、エチレンと、アルファ内部非共役ジエン（ジオレフィン）コモノマーとの重合によって形成されるポリマーに関するものである。所望によりその他のモノマーもポリエチレン鎖中に挿入される。

主としてエチレンモノマーから成るポリマーは、多くの領域で種々種々の用途に用いられるよく知られた物質である。他のいくつかのポリマーは、コモノマーの挿入によろうと、ポリマーの重合法によろうと、ポリマー構造と関連した物理的性質のために、異なる用途には欠点をもっている。アルファジオレフィンの大部分の本モノポリマーおよびコポリマーは、それらが安価であること、および透明、成形適性、耐薬品性およびその他の点を含むすぐれた物理的特性のために、広く用いられている。しかしこのようなポリマーは、無毒性製造のため、照してその他の薬品、顔料および材料に対して広い適性をもっていない。よって、大部分のこのような本モノポリマー、コポリマーおよび高次インターポリマーは、コーティング、プリントおよび導電防止の用途には概して適さない。これらポリマーの一般的欠点を克服するために種々の方法

ロカルボキシル基で； $a=1 \sim 3$ 、 $b=0 \sim 3$ 、 $p=0 \sim 3$ および $a+b+p$ の合計がMの酸化状態に等しい請求項34に記載のコポリマー組成物。

および処理が考慮されている。これらには、ポリマーを酸化剤、分解剤等で処理することが含まれる。しかしそのような手段は必ずしもすべての用途で満足すべきものではなかった。

本発明は、エチレンホモポリマー、エチレンと、その他の、アルファ内部非共役不飽和をもつ共重合可能なモノマーとのコポリマー、ターポリマーおよび高次インターポリマーに関するものである。

このようなポリマーは常に、ポリマーに不飽和を与えるモノマー部分を含み、その不飽和はその後の変形、およびエチレンポリマーが（その不飽和なしには）過ぎない種々の用途への使用のためのものである。残留不飽和を挿入するだけでなく、本発明以前に一般に見られるよりすぐれた物理的性質も有するエチレンポリマーが必要である。エチレンおよびその他の α -オレフィンに伝統的に、遷移金属化合物とアルキルアルミニウム化合物との混合物から形成される触媒性化合物の存在下で重合または共重合される。このような触媒化合物は必ず、触媒および重合法に依る物理的性質を有するポリマーおよびインターポリマーを生成する。

先行技術のポリマーには、特に本発明が関係する残留不飽和ポリマーではそれらの物理的性質に影響を与える1つまたはそれ以上の欠点がある。なぜならばこれらのポリマーを改質または劣化すると残留不飽和量が影響を受けることがよくあるからである。欠点としては、広い

特性のために、モノマー量の低い部分は高融点をもち、モノマー量の高い部分は低融点をもつ結果、全ポリマー組成では融点巾が広くなる。もちろん高融点成分の存在は、差かさが望まれる多くの用途にとって不利であり、好ましくない剛性を生ずるかも知れない。他方、低融点の高モノマー含量物質の存在は、多量の抽出物を生ずる結果となることがよくある。

先行技術の物質は、要して、ポリエチレン鎖に沿うモノマー部分の比較的低率の悪い利用が特徴である。鎖に沿うモノマー分布は、モノマーの使用効率およびその結果としてのポリマー特性、特にポリマーの結晶性を決定する上で非常に重要である。このような先行技術のポリマーでは、ポリエチレン鎖に沿ったモノマー部分の集合（クラスター）程度が高くなる傾向がある。すなわち、モノマー単位は隣接するか、または鎖に沿って独立していない、その結果モノマーの利用は効率が低くなる。なぜならば、数個のモノマー単位が隣接しているとき、1箇分のポリエチレン鎖妨害（Interruption）しかおきないからである。これは所望の結晶性を得るために必要なモノマー総量について極めて重要な示唆を有する。モノマーの不必要な部分を省くことも不利益になることが多い。特に、手に入りにくい、より高価なクエンモノマーに関してこれが言える。より大きい割合でモノマーを使用しなければならない場合も、分子分布の中でより低分子量のモノマー含量の高い、

分子分布、モノマーの広い組成分布、およびコポリマーのポリエチレン鎖に沿ったモノマーの非効率的分布或いは分散がある。もちろん、本発明のポリマーが、本発明のポリエチレン主鎖上で置換された側鎖に沿って残留不飽和をもつことは当然である。

ポリマーの広い分子分布はその溶融流れ特性に強い影響を与え、このようなポリマーは、ポリマーに配向現象を与える高分子鎖分子を高濃度を含む傾向がある。その結果、このような樹脂は二次加工過程の機械研磨方向において強い異方性の物理的性質を生ずる。そしてこのような性質は多くの最終使用目的にとって不利益である。

広い分子分布を有する樹脂は、しばしば非常に低分子量の物質をも含む。これらの分子はほとんど常にモノマーを高濃度を含む、したがって無晶形に、すなわち結晶性の程度が低くなりがちである。そこでこれらの物質は加工部材の表面ににじみ出て、望ましくない粘着を生じ、かつ／または特定の用途に応じてデザインされたポリマーのその他の添加剤を妨害する。この一例は、インフレーションフィルムまたはキャストフィルムにおけるスリップ剤と関係した表面活性性である。

先行技術の大部分のコポリマーではモノマーの組成分布が非常に広い傾向がある、すなわちポリマー分子間でモノマーの分布が不均一で、或る分子は比較的高濃度のモノマーを含む、或る分子は比較的低濃度のモノマーを含む。先行技術のポリマーのこのような構造的

末端にモノマーが挿入されることになりがちである。したがって無晶形から高度に結晶性のポリマーまでの全範囲に亘る、改質された不飽和エチレンコポリマー、ターポリマーおよびインターポリマーが必要である。

図面の簡単な説明

第1図はクラスター指数の概略のグラフによる、および言語による説明である。

第2図は、数個の市販樹脂の樹脂および発明の不飽和樹脂について、モノマーのモル%に対してクラスター指数をプロットしたものである。

第3図は、モノマー量の重量%に対して、発明の樹脂の分子分布および市販樹脂1の分子分布を重ねてプロットしたものである。

第4図は、本発明の樹脂および数個の市販樹脂について、モノマー分布（重量パーセント）対抽出時間のプロットの系列である。

第5図は、抽出時間とポリマー組成（分枝/1000炭素原子）（モノマーモル%）との相関関係を証明するプロット；

第6図は、第1図と比較するためのプロットであり、若干の市販ポリマーの融点の相対的巾を示す；

第7図は、発明の三コポリマーの、DSCによる融点のプロットである（実施例1-2A）。

本発明の概要

本発明は、エチレンと少なくとも1種類のモノマー

とのポリマーであって、少なくとも1種類のコモノマーが α -内部非共役ジオレフィンで、ポリマーが得るに由来するすぐれた物理的特性を有し、残留不飽和も有するというポリマーを提供することを目的とする。発明のポリマーは、概して少なくとも50パーセントのエチレンと、その他の α -内部非共役ジオレフィンと、所望により、その他の重合可能なコモノマーとから成る。ここで用いられる用語「コポリマー」は、エチレンのターポリマーおよび高融インターポリマー並びに、単独ジオレフィン、またはこのような α -内部非共役ジオレフィン混合物とエチレンとの単独共重合体を含むことを意図する。そこで用語コポリマーは、本発明のポリマーに関してはターポリマーおよびインターポリマーを含む。

本発明のポリマーは広範囲の密度を有し、したがってコポリマーの特殊な種類としての用途をもつことができる。その上コポリマーの残留不飽和は、発明によるデザインによって全く広く密化し、特定の用途に特に適するコポリマーを提供する。ポリマーは液体または固体である。

好ましい実施例の説明

エチレンと、 α -内部非共役ジエンを含む少なくとも1種類の重合可能なコモノマーとの重合によるコポリマー組成物であって、そのコポリマーが、最低約35重量パーセント、好ましくは約65重量パーセント、一層好ましくは約70重量パーセント組成物であって、その構造内に最

低3モル％、好ましくは5モル％、より好ましくは10モル％の上記少なくとも1種類のコモノマー単位を組み合わせ、約9またはそれ以下、好ましくは5-9の間のクラースク指数を有するコポリマー組成物である。

発明のエチレンコポリマーは、特に、ジエンコモノマーのより効率的な使用によってポリマーの結晶性をコントロールすることに起因する改善された特性を有する。すなわち、ジエンコモノマーの効率的な使用は、残留不飽和をもつエチレンコポリマーでは今まで達せられなかった、ジエンコモノマーのポリエチレン鎖に沿った孤立化の改善を含む。したがって、本発明のポリマーは、これまで残留不飽和ポリマーを用いていた用途に特に良く適用されるのみならず、これまで使用できた材料に比べて通かに改善された、すぐれた全体的物理的特性を有する。本発明の改良された特性は、本発明のポリマー分子の配列に沿ってジエンコポリマーの約50パーセントのコポリマー分子が上記コポリマー組成物のモルパーセントであらわしたメジアン(中央値)コモノマー量の約50%以内のコモノマー量を有するという組成分布を示す。

説明のついでに、メジアン(多かれ少かれ等しい量)コモノマー量が2.0モルパーセントであるコポリマーは、その組成物の55重量パーセント、好ましくは65%、より一層好ましくは70重量パーセントが1.0-3.0モルパーセントのコモノマー含量を示す。

本発明のその他の好ましい実施例は、エチレンと、 α

-内部非共役ジエンを含む少なくとも1種類の重合可能なコモノマーとから成るコポリマー組成物であって、コポリマーの分子量分布(M_w/M_n)が約3.0またはそれ以下、好ましくは2.5またはそれ以下、より好ましくは約2.0であるコポリマー組成物である。

本発明のその他の好ましい実施例は、エチレンと、 α -内部非共役ジエンを含む少なくとも1種類のコモノマーとの重合によって得られるコモノマーおよびその他のコモノマーが孤立化して分散していることによるものである。

本発明のその他の好ましい実施例のコポリマーは、コポリマー分子の55重量パーセントがモルパーセントでのメジアンコモノマー含量の50パーセント以内にあるという分布を有し、上記コポリマーは、周期長の178、78および178 Å金属のメタロセンと、アルモキサンまたはそれらの反応生成物とから成る触媒系の存在下における重合によって形成される。

本発明の不飽和コポリマー生成物は、ここに記載の特性および特徴をもつ、図分式或いは連続的に生成されるバルクポリマー組成物から成る。このような組成物は今まで発見されていなかった。すなわち、完全/未改質の重合生成物は有利な特性をもっている。

本発明の不飽和コポリマー組成物は、エチレンと、少なくとも1種類のコモノマーとの重合によってつくられる。少なくとも1種類のコモノマーは、 α -内部非共役

ジエンのいくらか(または全部)から成る、すなわち本にこれらを含む。

本発明の α -内部非共役ジエンコモノマーは線状または無状、枝分かれした、或いは枝分かれしない、短かい、或いは長いものである。

本発明の不飽和ポリマーに導入されるジエンコモノマーは、ポリマー中のエチレン量に対して少量、或いは多量であってよい。発明の一実施例では、発明のポリマーは、エチレンとコモノマーとのモルに基づいて、少なくとも約3モル％のジエンコモノマーを含み、ポリマー生成物中にコモノマーを広く分散させる。これは概して、選択したコポリマーおよび導入法に依存して、密度を0.930 g/cc以下、より好ましくは0.920 g/cc以下の数値に制限する。こうして、エチレンと α -内部非共役ジエンとのみから二成分ポリマー組成物が形成される場合、少なくとも約3モル％のジエン単位と約97モル％以下のエチレン単位が存在する。発明のターポリマーおよびより高融インターポリマーでは、たった約0.01モル％かそれ以上、より好ましくは約0.1モル％かそれ以上、より一層好ましくは1モル％かそれ以上のジエンを組み合わせ、コモノマー(ジエンおよびその他)の総組み合わせがこの実施例では少なくとも約3モル％となるようにしなければならない。

本発明のポリマー組成物の1実施例において少なくとも約3モル％のコモノマー単位の導入にもかかわらず、

ポリマーは低いクラスター指数およびより好ましくはここに記されるその他の特徴を有する。本発明のポリマーは、総モノマー含量はポリマーの大部分であってもよい。特に不飽和ポリマーでは、エチレン単位が、モルベースで、大部分を占める成分であるのが好ましい。

本発明の好ましい一実施例では、本発明のポリマーは、ジエンおよびその他のモノマーがポリマー分子間に、より均一に含まれることに帰せられる改良された特性を有する。

先行技術のポリマーとは異なり、本発明のコポリマー、ターポリマーおよびその他のインターポリマーは残留不飽和をもち、ポリエチレン鎖に形成されるジエンモノマーおよびその他の重合可能モノマーの両方に関して、ポリエチレン鎖に結合したモノマー分子のクラスター化をほとんど示さない。その結果、本発明のコポリマーの形成におけるモノマーの使用は、非常に効率的に結晶性をコントロールし、高モノマー含量/低分子重量の形成を防止し、コストを低下させ、特性を改良する。

本発明の好ましい実施例において、発明のコポリマーは、非常に狭いモノマー組成分布を有する。すなわちコポリマーは分子間に非常に均一なモノマー分布を示し、それによって、広い組成分布の範囲が示す問題を著しく回避することができる。

本発明のもう一つの好ましい態様では、本発明のコポリマーは、先行技術では得られないより一定の（バラツ

きのない）ポリマー分子サイズに帰せられる改善された特性を有する。より好ましい実施例のこの観点は、概して、改良された“分子重量分布”または“ポリマー材料の数平均分子重量に対する重量平均分子重量の比”として示される。

本発明のこの好ましい実施例においても、本発明のコポリマーは比較的狭い分子重量分布を示す。すなわち、それらコポリマーは比較的低い重量平均分子重量/数平均分子重量比を示す。言い換えれば、非常に高分子量の分子および非常に低分子量の分子の両方が、先行技術の不飽和ポリマーに比べて減っている。高分子量分子の欠如は、二次加工過程における配向傾向を減らし、等方性の連続/横断方向物理的特性を高める。本発明のコポリマー中の低分子重量分子（low tail）の欠如は、結晶面を形成する傾向、および本発明のコポリマーの特定の応用においても低分子重量分子があった場合おこる、界面活性剤を妨害する傾向を減らす。

先行技術の不飽和ポリマーは、本発明のポリマーの精造およびそれに応じた特性をもっていない。すなわち、それらは本発明による、最低約5モル%、好ましくは5モル%、より一層好ましくは10モル%のモノマー単位を含むエチレンコポリマー（ターポリマーおよびより高次のインターポリマーを含む）に比べて、低クラスター指数を持たない。そのような構造の欠如は、本発明の容易に測定できる特性、たとえば融点等に反映される。先行

技術の不飽和ポリマーには異なり、狭い分子重量分布および狭いモノマー分布も見られない。

本発明のポリマーは、エチレンホモポリマーおよび、エチレンとより高級な α -オレフィンとのコポリマーで知られているような、非常に種々の物体に加工作可能である。その上本発明のポリマーは一般には残留不飽和をもち、そのおかげでそれらポリマーは、残留不飽和を結合性、印刷性、接着性等のために利用できる付加的用途に用いられる。

発明の不飽和ポリマーの密度は、ほとんど無定形物質から高密度結晶性物質にまで広範囲に変化する。それらは液体（たとえば変性ゴム、滑剤およびワックス）または固体であってもよい。

本発明のコポリマーの分子重量は広い範囲に渡って変化する。ポリマーの数平均分子重量は約500以上、好ましくは1000以上、より一層好ましくは約10,000以上である。一般的には、エラストマーの用途に使用される物質は密度範囲約0.88-0.91 g/ccのコポリマーかターポリマー（しばしばプロピレンモノマーとの）のどちらかである。一般的にはこれらのポリマーは10重量%以上のモノマーと、残りのエチレンとを含む。本発明の不飽和ポリマーのエラストマーは48重量%のモノマーを含むことがよくある。

本発明の不飽和ポリマーには、密度範囲約0.87-0.900 g/ccで、約20-30重量%のモノマーを含むプラ

ストマーもある。密度範囲0.900-0.915 g/ccで、約10-20重量%のモノマーが存在する超低密度ポリエチレン物質も発明の不飽和ポリマーとして使用できる。

本発明の不飽和ポリマーは、密度範囲約0.915 g/cc-約0.940 g/ccで、約5-10重量%のモノマーを含む線状低密度ポリエチレン型ポリマーとして形成されてもよい。本発明の不飽和ポリマーは、約0.940 g/cc以上の密度をもち、約5重量%までのモノマーを含む高密度ポリエチレンの形で用いられる。本発明の不飽和ポリマーは、粘着付与性樹脂を含む密度0.88 g/cc以下の無定形物質をも形成する。

本発明の不飽和ポリマーは、その狭い分子重量分布、狭い組成分布、および孤立したモノマー単位をもつ鎖の構成によって、特に好都合な性質を有する。

たとえば線状低密度ポリエチレンにおける配列分布すなわちポリマー鎖に結合したモノマー単位の分布は、ポリマーのコストを左右する要因である。なぜならばそれは所望のポリマー密度を得るのに必要なモノマー量に影響を与えるからである。モノマーが効率的に、すなわちモノマー単位のクラスターをほとんどおこすことなく、線状低密度ポリエチレンに挿入される場合、密度を減らすために必要なモノマーが少なくなる。したがってコポリマー連鎖中のモノマーのつながりの数と各つながりの長さがポリエチレン分子鎖中で重要であり、そしてポリマーの物理的特性に影響を与える。本発明の

ポリマーは、先行技術の不飽和ポリマーに比較して、ポリマー鎖に1個より多くのコモノマー分子を含む単位の数に対して1個のコモノマー分子を含む単位数が比較的高いことにより特色づけられる。

本発明の不飽和エチレンポリマーを、以下にそれらの「クラスター指数」によって説明する。この指数は、発明のポリマーが個々のコモノマー単位をどの程度ポリエチレン鎖に沿って分散させているか、より好ましくは2以上の単位が隣になるよりも、個々の単位が孤立するように分散させるその程度をあらわすものである。もしもコモノマー密度が最低である場合、本発明の不飽和エチレンポリマーは、コモノマー分子をポリエチレン鎖に沿ってより分散させ（孤立させ）、ポリエチレン鎖におけるコモノマー分子のクラスターをより少なくすることによって、コモノマー分子を効率的に使用することが特に注目される。すなわち、本発明の不飽和ポリマーは、ランダムなコモノマー配列から、隣接するコモノマー配列がより少なくなる方向へそれる。したがって、クラスター指数は、ポリマー鎖におけるコモノマーの、ランダム分布からの偏りを定量的に評価することを可能にする。

ここに記すクラスター指数の説明には二つの標準点がある。標準点0は、クラスターとなった隣接するコモノマー単位をもたず、コモノマーが分散して挿入されたポリマーを要す；もちろんこれは純粋なホモポリマーをあらわす。第二の標準点は数10で、完全にランダムな

コモノマー分布【ベルヌリアン (Bernoullian)】を示し、従って隣接コモノマー単位の予測可能な含むエチレンコポリマーをあらわす。クラスター指数値が10以上であるポリマーは、比例的に、ランダム分布によって予測されるよりもより多くの隣接コモノマー配列を含む。クラスター指数が0〜10の間であるポリマーは、ランダム分布ポリマーより少ない隣接配列をもつ（コモノマーが最少の場合）。これらの値は、使用触媒および重合条件を含むポリマー製法と関係するのが一般的である。

クラスター指数の比較は、匹配するコモノマーモル含量または密度を有するポリマーで最も良く行われる。或るポリマーのポリエチレン鎖に沿うコモノマーの集合状態 (clustering) の尺度は、炭素13核磁気共鳴法 ($C^{13}NMR$) を用いる研究によって測定される。この評価手段を用いるとクラスター指数は次のように与えられる：
 クラスター指数 = $10[(I)-(EIE)] / [2(I)^2 - (I)^3]$
 ここで (I) はコポリマー中の総コモノマー分子のモル％、(EIE) はエチレン-コモノマー-エチレンを含むモノマー単位の三つ組部分のモル分率である。これらの濃度は $C^{13}NMR$ を用いて容易に測定される。

クラスター指数の基礎を、次の議論によって、および第1図を参照して、例によりさらに詳しく説明する。

第1図を参照し、クラスター指数は、重合において期待されるランダムクラスターとしての標準点10と、ポリマーにクラスターがない点としての標準点0（1面以上

隣接するコモノマー分子の単位がない）を用いて次のように評価される。

$$\text{クラスター指数} = 10 - 10 \times \frac{[(EIE)_{\text{測定}} - (EIE)_{\text{ランダム}}]}{[(I) - (EIE)_{\text{ランダム}}]}$$

ここで (I) はエチレンコポリマー中のコモノマーのモル％で、EIE は2個のエチレン分子に隣接する1個のコモノマー分子から成る三つ組配列（単位）。

項 (EIE) ランダム は標準点となり、その数値は適当な統計的モデルから計算される。この場合はベルヌリアンのモデルが選ばれた。ベルヌリアンのモデルでは

$$(EIE)_{\text{ランダム}} = [1 - I]^2 [I]$$

こうして、この (EIE) ランダム の数値を上記のクラスター指数のための式に代入すると、

$$\text{クラスター指数} = 10 - 10 \times \frac{[(I) - (EIE)_{\text{測定}}]}{[2(I)^2 - (I)^3]}$$

よって、第1図から、ランダム分布より多いコモノマー-クラスターを示すポリマーは標準点10の左にあらわれ、ランダム分布より少ないコモノマー-クラスターを示すポリマーは0と10との間にあらわれていることが容易にわかる。

第2図に、第1図に記述したクラスター指数によってポリマーをプロットした。このときポリマーは料のコモノマーのモル％をプロットするために、横軸を用いた。2間から明らかに本発明のポリマーは、標準点10（ランダムクラスター）の近くおよびその左側にプロットされ

た先行技術のポリマー、たとえば市販のポリマーよりも低いクラスター指数を有する（一定の密度で）。 $C^{13}NMR$ を用いてクラスター指数に関する情報を得る方法を熟練せる当業者には公知である。

ドウレックス (Dowlex) 2088オクテンLLDPEコポリマー（図9）ドウレックス2517オクテンLLDPEコポリマー（図10）およびユニオンカーバイド7098ヘキセンLLDPEコポリマー（図11）のクラスター指数も比較のために第2図に示す。

先行技術のポリマーに対する発明のポリマーのクラスター指数の改善は、2モル％コモノマー含量で検出され、5モル％では容易に認められ、約10モル％またはそれ以上では非常に目立つ。

上記のクラスター指数は、1次と考えてよい、或いはコモノマー単位の総数から、分散 (EIE) コモノマー単位を引いた数に基づくと考えてもよい。より高次のクラスター指数も測定され、主に観察されたダイマー（二量体）部分、(EII) または (IIE) の発生に基づいて計算される。この測定は、低コモノマーモル％（約3）ではいくらか、より識別できる。そこでEII指数は同様にして次のように計算される：

$$EII \text{ 指数} = 10 - 10 \times \frac{[(EII)_{\text{測定}} - (EII)_{\text{ベルヌリアン}}]}{(EII)_{\text{ベルヌリアン}}}$$

(EII) ベルヌリアン = $2[E][I]^2$ で、(EII) 測定は、 $C^{13}NMR$ によって容易に測定される (EII) および (IIE)

単位両方に基づくから、EII 指数は容易に得られる。このような指数のために、完全にランダムなポリマーは10とし、完全にダイマーのないポリマーは0とする(図5EIIなし)、ポリマーは独立単位(EIE)がだんだん不足するにつれて20に近づく。

EII 指数は、ダイマーおよび検察される、より高次の単位X(EIXおよびIXE)に直接基づくポリマー構造の第二の尺度である；それは独立に、またはクラスター指数(EIXE)と一緒に、ポリマーを見分けるために用いられる。

この表中の市販樹脂8.5.6のEII 指数は7.3、12.4、15.0である。8.9 モル%モノマーでEII 指数がたった8.2である本発明の実施例2つのターポリマー樹脂と比較せよ。

本発明の不飽和エチレンポリマーは、好ましいことに、先行技術のポリマーと比較して狭い分子量分布が目立っている。分子重および分子量分布をウォーターズ150Cゲル透過クロマトグラフィー装置を用いて測定した。この装置には、145 度で溶媒流速1 ml/minで作動する折戻率計がとりつけられた。使用した溶媒はブルディック・ジャクソン社(Burdick and Jackson Company)からの超高純度1.2.4-トリクロロベンゼンであった。使用前に、溶媒を0.5 ミクロンフィルターにより濾過し、120ppm BHTで安定化した。公称多孔度500、10,000および1,000,000 オングストロームをもつ本のウォーターズ社スチラゲルカラムを用いた。各ポリマー試料を145 度のトリクロ

ロベンゼン溶媒にとかし、約0.1 重量%の濃度にし、その後0.5 ミクロン孔の金属フィルターを通して濾過した。この溶液約300 ミクロリッターをゲル透過クロマトグラフに注入した。分析時間は一般に、45分であった。分子重測定用装置の検定は東洋ソーダ(Toyo Soda Manufacturing Company)から入手した狭い分子量分布のポリスチレン標準を使用して行った。525 ~ 5.2 × 10⁶ の分子重範囲に16の標準を用いた。これら標準の分子量分布は、数平均分子重に対する重量平均分子重の比によって測定して1.0 ~ 1.15と記されていた。これらのポリスチレン分子重データを、マーク・フウクインク(Mark-Houwink)の等式を用い、次の常数を用いて、ポリエチレンベースに変換した：

ポリエチレンでは、 $X=5.17 \times 10^{-4}$, $a=0.70$

ポリスチレンでは、 $X=2.78 \times 10^{-4}$, $a=0.70$

各試料を2度ずつ測定し、計算された結果を平均して、報告の分子重情報を得た。下の実施例1の樹脂の分子重分布を、分子重範囲内のポリマーの重量パーセント対分子重の対数で、比較のためエクソン(Exxon) LL3001線状低密度ポリエチレン樹脂のモルパーセントモノマーと同じプロット上にプロットした。3 図からわかるように、発明の不飽和ポリマーは市販の線状低密度ポリエチレンより全く狭い分子重分布を示す。

本発明の不飽和ポリマーでは、都合の良いことに、ポリマー分子間のモノマー分布も先行技術のポリマーに

比較して狭い。比較のために、第4 図は、先行技術のポリマーの比較的広いモノマー分布と比較して実施例1の不飽和ポリマーの狭い分布を示している。第4 図では、コポリマー(一定のモノマー含量をもつ)の重量%が、モノマー含量を直接反映する溶出時間に対してプロットされている。本発明のポリマーのこの好ましい実施例をより良く理解するために、第4 図およびその後の議論を参照すべきである。

結晶性コポリマーを、温度範囲0 ~ 120 度でテトラクロロエチレン溶液中のモノマー含量によって分別できる。コポリマーフラクションの組成物を調べ、得られたデータに基づいて、溶液温度対組成の検定曲線が作製された。この検定曲線を用いて溶解度分布曲線の温度スケールを組成スケールに変換することができる。こうして組成分布曲線が第4 図のように得られる。結晶性コポリマーの溶解度分布曲線を自動的に決める装置が組み立てられた。この測定装置では、調製カラムにメッシュの小さいガラス玉を詰め、それを温度巾を約0 度~150 度でプログラムすることができる溶浴に浸した。その温度を自動調節器により約3 気圧で操作することにより、テトラクロロエチレン溶液を沸騰しないようにすることができる。秤量した試料(普通は約1.6g)を試料室に入れ、対止し、何度も排出とアルゴンの充填をくり返される。計量した溶液をポンプで試料室に導入し、そこで加熱、加熱し、約1%濃度の溶液を得る。計量したこの溶液(普

通は100cc)をその後、普通最低約120 度という高温に一定にした充填カラムにポンプで導入する。

それから、カラム中のポリマーを、1 時間に5 度というプログラムされた速度で0 度まで冷やすことによって、ポリマー溶液試料を結晶化する。それから最低1 時間カラムを0 度に保つ。その後、純粋な溶媒を1 時間5 ccの速度でポンプによってカラムを通過させることにより、測定のための溶出段階を開始する。カラムからの溶出液は再加熱器を通り、そこで120 度に熱せられてから、溶出液の吸光度を測定するためのIR 検出器を通過する。約2980cm⁻¹のところに広がるポリマーの炭素、水素の赤外線吸収帯は、溶出液中のポリマーの相対的濃度の連続的尺度として役立つ。赤外線検出器を通過した後、溶出液の温度を110 度に下げ、圧力を1 気圧に下げ、それからその流れを自動的フラクションコレクタを通過させる。溶出段階では、純粋な溶媒をポンプで、0 度にセットしたカラムを1 時間通す。この操作により、結晶段階中に結晶化しなかったポリマーがカラムから溶出し、そこで、結晶化しなかったポリマーのパーセントを赤外線検出器から測定することができる。それから温度が1 時間に10 度の割合で100 度まで、1 時間に20 度の割合で100 度から120 度まで上がるようにプログラムする。

種々のポリマーから得られるフラクションの組成を赤外線分光測定器によって測定した。IR 検出器を、1378 (cm)⁻¹のメチル基のバンドの強さ、試料の厚さ、組成を

C¹³NMR によって独立に測定した試料に基づく検査曲線から得る。赤外線データから組成を得る場合、ポリマー末端基の補正は行わなかった。

第5図は、試料フラクションについて溶出温度対コモノマー含量(モル%コモノマー)(炭素原子1000あたりの注分かれ)のプロットである。それらの点をつないで曲線Aが引かれた。こうして曲線Aは、温度0℃以上の場合の溶出温度とポリマー組成との相関関係として利用される。この検査曲線は、サイズ排除クロマトグラフィーによって測定して数平均分子量、M_n, 210,000 のフラクションにとって最も正確である。

第4図からわかるように、ポリマー試料は約0℃で溶出温度に一つのピークをもつ傾向がある。この小さいピークは、実験の最低温度(約0℃)で結晶できない低ポリマーのフラクションをあらわす。

まとめると、上記の装置および方法は、ポリマーの相対的質量パーセント対溶出温度のプロットを提供し、そしてこれはポリマー組成およびコモノマーモルパーセント(1000炭素原子あたりの注分かれ)に相関づけられる。よって、第4図は本発明の不飽和ポリマーのコモノマー分布をいくつかの市販ポリマーのそれと効果的に比較するものである。本発明の実施例のポリマーの組成分布が他と比較して非常に狭いことが容易にわかる。

本発明のコポリマー(ターポリマーおよび高次のインターポリマーを含む)の単位を形成するα-内部非共役

ジエンとしては次に挙げる種々のジオレフィンがある、但しこれに限定されるものではない：

1,4-ヘキサジエン；1,4-ヘプタジエン；1,5-ヘプタジエン；1,4-オクタジエン；1,5-オクタジエン；1,6-オクタジエン；4-メチル-1,4-ヘキサジエン；5-メチル-1,4-ヘキサジエン；4-エチル-1,4-ヘキサジエン；5-メチル-1,4-ヘプタジエン；5-エチル-1,5-オクタジエン；3-ビニルシクロヘキセン；4-ビニルシクロヘキセン；3-ビニルシクロペンテン；シス-およびトランス-1,5,9-デカトリエン；5-ビニルノルボルネン；1,4-ドデカジエン。

本発明のジエン以外のコモノマーとしては、酸、エステル、その他のオレフィン等のような重合可能なコモノマーがある。適したオレフィンとしては、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、4-メチルペンテン-1等のようなα-オレフィンがある。

本発明によると、本発明の不飽和エチレンポリマー(コポリマー)のα-オレフィン含量は、15重量%未満より好ましくは10重量%未満である。

本発明のポリマーの生成において、ジエンおよび発明のその他の圧縮のコモノマーを精製し、分離し、重合中にそれらが導入されるようにすることが必要な場合がある。このような複せんすべき方法の一つは、コモノマー、特にジエンをアルミナ上を通し、混入物質を除去することである。

第5図および第6図は、若干の市販樹脂と比較した、発明の樹脂の示差走査熱量計(differential scanning calorimetry)による融点分布を示す。融点分布は、パーキンエルマーDSC-1を用いて次のようにして測定した：試料約5-8 mgを160℃に加熱し、その温度に5分間保った。それから試料を1分間に10℃ずつ温度0℃まで冷却し、それから再び1分間に10℃の割合で加熱した。ここに報告した融点分布は、この1分間10℃の再加熱時に得られたものである。

エチレンを基礎とするポリマーにおける不飽和の濃度は、ブロム化したもののIRスペクトルを、次のバンドを利用するオリジナルポリマー標本と比較することにより測定した：

ビニレン	-955cm ⁻¹
ビニル	-909cm ⁻¹
ビニリデン	-886cm ⁻¹

上の濃度を図および以下に記す実施例と関連づけて検討すれば発明がよりよく理解される。現在知られる発明の最善の方法をここに記す。

本発明の不飽和ポリマーは、巾の狭いクラスター指数をもち、より好ましくは、付加的に説明した分子量分布、およびコモノマー分布構造並びにここに記載の特性をもつ不飽和ポリマーである。このようなポリマーは、溶融、高圧およびガス相重合プロセスを含む既知の重合法のいづれによっても製造される。

発明のポリマーはメタロセン型の触媒系を使用して生成される。すなわちメタロセン錯化合物をアルモキサン助触媒またはその反応産物と組み合わせて用いるシクロペンタジエニル触媒系が発明のポリマーの製造には通じている。メタロセン触媒は一般式(Cp)₂MR₂によつてあらわされ、ここでCpは置換された、または未置換のシクロペンタジエニル環である；MはIVB、VBまたはVIB群の遷移金属である；RおよびR'は独立に選択されたハロゲン、1-10炭素原子を有するヒドロカルビル基またはヒドロカルボキシル基である；a=1~3, b=0~3, p=0~3, そしてa+b+pの合計がMの酸化状態に等しい。本発明のポリマーを得るための重合には、メタロセン型触媒系の種々の種類が用いられ、その中には均質または不均質担持触媒型がある、この型では、触媒とアルモキサン助触媒を一緒に不活性担持体上に担持するかまたはそこで反応させて、ガス相、高圧、または溶液重合による重合のために用いる。

触媒のシクロペンタジエニルは置換されていないか、水素またはヒドロカルビル基で置換される。ヒドロカルビル基としては、約1~20の炭素原子、または互いに結合してC₄~C₈環を形成する2炭素原子を含むアルキル、アルケニル、アリール、アルケルアリール、アリールアルキル等の基がある。ヒドロカルビル基の例としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、イソブチル、ヘプチル、オクチル、ノ

ニル、デシル、セチル、2-エチルヘキシル、フェニル等がある。ハロゲン置換基の例としては塩素、臭素、弗素、および沃素があり、これらのハロゲン原子の中では塩素が好ましい。ヒドロカルボキシ基の例はメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、アミロキシ等である。本発明のポリマーの製造に有用なメタロセン触媒の例示的だが非制限的な例は、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルおよびジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジネオペンチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジネオペンチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジベンジル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジベンジル、ビス(シクロペンタジエニル)バナジウムジメチル；モノアルキルメタロセン、たとえば塩化ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムメチル、塩化ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムエチル、塩化ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムフェニル、塩化ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメチル、塩化ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエチル、臭化ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムメチル、沃化ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムメチル、臭化ビス(シクロ

ペンタジエニル)チタニウムエチル、沃化ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムエチル、臭化ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムフェニル、沃化ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムフェニル、臭化ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメチル、沃化ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメチル、臭化ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエチル、沃化ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエチル、臭化ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムフェニル、沃化ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムフェニル；トリアルキルメタロセン、たとえばシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、シクロペンタジエニルジルコニウムトリフェニル、シクロペンタジエニルハフニウムトリネオペンチル、シクロペンタジエニルハフニウムトリメチルである。

発明のポリマーの製造に有効に用いられるその他のメタロセンとしては、モノシクロペンタジエニルチタノセン、たとえば三塩化ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウム、三塩化ペンタエチルシクロペンタジエニルチタニウム；式ビス(シクロペンタジエニル)チタニウム- CH_2 によってあらわされるカーベン、およびこの試薬の誘導体、たとえばビス(シクロペンタジエニル) $\text{Ti}-\text{CH}_2 \cdot \text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $(\text{Cp}_2\text{TiCH}_2)_2$ 、



置換ビス(シクロペンタジエニル)チタニウム(IV)化合物、たとえばビス(インデニル)チタニウムジフェニルまたはジハリド；ジアルキル、トリアルキル、テトラアルキルおよびペンタアルキルシクロペンタジエニルチタニウム化合物、たとえばビス(1,2-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジフェニルまたは二塩化物、ビス(1,2-ジエチルシクロペンタジエニル)チタニウムジフェニルまたは二塩化物、その他のジハリド錯化合物；シリコン、ホスフィン、アミンまたは炭素-炭素-シクロペンタジエニル錯化合物、たとえばジメチルシリルシクロペンタジエニルチタニウムジフェニルまたは二塩化物、メチルホスフィンシクロペンタジエニルチタニウムジフェニルまたは二塩化物、メチレンジシクロペンタジエニルチタニウムジフェニルまたは二塩化物、その他のジハリド錯化合物等がある。

本発明によって使用される特定のジルコニウム触媒には、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、二塩化ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム、塩化ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメチル、三塩化ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウム、三塩化ペンタエチルシクロペンタジエニルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、アルキル置換シクロペンタジエニル、たとえばビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコ

ニウムジメチル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(n-ブチル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(n-オクチル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよび上記化合物のハロアルキルおよびジハリド錯化合物；

ジアルキル、トリアルキル、テトラアルキルおよびペンタアルキルシクロペンタジエニル、たとえばビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(1,2-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよびこれらのジハリド錯化合物；シリコン、銅および炭素-炭素-シクロペンタジエニル錯化合物、たとえばジメチルシリルシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルまたはジハリド、メチレンジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチルまたはジハリド、式 $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 CH_2 によってあらわされるカーベンおよびこれら化合物の誘導体、たとえば $\text{Cp}_2\text{Zr}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ がある。

二塩化ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、二塩化ビス(シクロペンタジエニル)バナジウム等がその他のメタロセンの例である。

本発明のポリマーを製造するための担持触媒系には種々の無機炭化物担持体を用いられる。重合は概して約0

〜150℃の温度範囲内はそれより高温で行われるが、この範囲は、示された構造を生成するいかなる技術によっても製造される発明のポリマーを製造するための独占的条件であるとは言っていない。上記のメタロセン触媒を用いる場合には、大気圧、大気圧以下または大気圧以上の圧力条件が存在する。エチレンポリマーの重合において、モノマー重合を基にして遷移金属の重量によって、約1ppm〜5000ppm、最も好ましくは、10ppm〜300ppmとなるような濃度で触媒組成物を用いるのが好ましい。

スラリー重量プロセスは置して、大気圧以下または大気圧以上の圧力および40〜110℃の範囲の温度を用いる。スラリー重合では、エチレンとモノマーをそしてしばしば水素も触媒と共に加えた液体重合メジウムに、固体、粒状ポリマーの懸濁が形成される。重合媒体として用いられる媒体は、アルカンまたはシクロアルカン、もしくは芳香族炭化水素、たとえばトルエン、エチルベンゼンまたはキシレンである。使用する媒体は重合条件では液体で、比較的無活性でなければならない。ヘキサンまたはトルエンを用いるのが好ましい。

一変法として、本発明のポリマーはガス相重合によって形成される。ガス相プロセスは、大気圧以上の圧力と、約50°〜120℃範囲の温度を利用する。ガス相重合は、触媒および生成粒子の操作、または流動床において、生成粒子を未反応のガスから分離できるように適合させた

圧力容器中で行われる。低減したエチレン、モノマー（ジエンを含む）、水素および窒素のような不活性キャリアスを導入するか、河海流させて粒子を50°〜120℃の温度に保つ。必要ならばトリエチルアルミニウムを、水、酸素およびその他の外来不純物の除去剤として加える。ポリマー生成物は、反応器中の生成物残量が一定に保たれるような速度で、連続的にまたは半連続的に引き出される。重合と触媒不活性化の後、生成ポリマーを適当な手段によって回収する。商業上の実施においては、ポリマー生成物は直接ガス相反応器から回収され、窒素バージによって残留モノマーをなくし、それ以上の不活性化または触媒除去をすることなく用いられる。得られたポリマーは水中に押出され、ペレットまたはその他の適した成粉形態に切断される。色素、抗酸化剤および当量者に公知のその他の添加剤をポリマーに加えてもよい。本発明によって得られるポリマー生成物の分子量は、たった500から1,000,000またはそれ以上に、より好ましくは1,000から約500,000へと、広い範囲に亘って変化する。

巾の狭い分子量分布を示すポリマー生成物を製造するためには、たった一つのメタロセンを不活性多孔性担持材料に沈着させ、この担持メタロセンをアルモキサンと一緒に重合触媒として用いる。

押出しおよび成形プロセスのような多くの用途のために、単一モードおよび/または多重モードの広い分子量

分布をもつポリエチレンを含むことが非常に望ましい。そのようなポリエチレンはすぐれた加工性をあらわす、すなわちそれらはより小さいエネルギー必要量でより速い処理量で処理され、同時に、このようなポリマーはメルトフロー指数の減少を示す。このようなポリエチレンを得るためには、最低2種類のメタロセンから成り、その各々がエチレン重合において異なる生長および停止速度常数をもつ触媒成分を用意する。このような速度差は熱解せる当量者によって容易に測定される。

そのような触媒におけるメタロセンのモル比、たとえばジルコニウムの、チタニウムに対するモル比は広い範囲に亘り得る、そして本発明によると、モル比に関する唯一の制限は、Mv分布中か、生成ポリマーに所望の二モード性(bimodality)の程度である。メタロセン対メタロセンのモル比は約1:100〜約100:1が所望であり、1:10〜約10:1が好ましい。

実施例

次の実施例に用いたアルモキサンは、76.5gの塩化第一銅1水加物を4等分にして2時間に亘って、トリメチルアルミニウム(TMA)、11.1重量%トルエン溶液1リットルを含む瓶に攪拌している2リットル反応フラスコに加えることによって製造した。フラスコは窒素雰囲気下で50℃に保った。生成したメタンを連続的に排出した。実験第一朝7水加物の添加が完了したとき、フラスコを連続的に攪拌し、50℃の温度に6時間保つ。反応混合物

を室温まで冷やし、沈降させた。アルモキサンを含む透明溶液を傾斜して不溶性固体から分離した。

分子量はウォーターズアソシエーツ(Water's Associates)型ナンバー150 C GPC (ゲル透過クロマトグラフィー)で測定した。測定は、ポリマー試料を熱いトリクロロベンゼンに溶解し、通過することにより行った。GPC行は、パーキンエルマー社のスチラゲルカラムを用いて、トリクロロベンゼン中145℃で、1.0 ml/minの流速で行われる。0.1%溶液(トリクロロベンゼン溶液100マイクロリットル)を注入し、試料を2回測定した。積分指数はヒューレットパッカードデータモジュールで得た。

実施例 1

傾斜羽根攪拌機、温度コントロール用外側水ジャケット、中隔入口(septum inlet)およびベントライン、および乾燥エチレンおよび窒素の調節供給口を具備する1リットルステンレス鋼性圧力容器を乾かし、窒素気で酸素を排除した。脱ガスした乾燥ヘキサン500ccを直接圧力容器に、それから精製1,4-ヘキサジエン100ccを気密注射器で容器に充填した。0.785モル(総アルミニウム)メチルアルモキサン10.0ccを気密注射器で中隔入口を通して容器に注入し、混合物を80℃、窒素0psigで、1,200rpmで5分間攪拌した。二酸化ビス(α-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム(1ag)を乾燥、重溶トルエン1.0mlに溶解し、これを中隔入口を通して容器

實施例 2A

傾斜羽根復撈器、温度コントロール用外側水ジャケット、中間入口およびベントライン、および乾燥エチレンおよび窒素の配管供給口を具備せる 1 リットルステンレス鋼製圧力容器を乾かし、真空減圧除去した。脱ガスした乾燥トルエン 250cc および精製 4-ニルシクロヘキセン 200cc を直接圧力容器に注入した。0.715 モ

品名	単位	数量	単価	金額	備考
1. 小麦	kg	100	1.00	100.00	
2. 大豆	kg	50	2.00	100.00	
3. 雑穀	kg	200	0.50	100.00	
4. 油	kg	10	10.00	100.00	
5. 肉	kg	5	20.00	100.00	
6. 魚	kg	10	10.00	100.00	
7. 野菜	kg	100	1.00	100.00	
8. 果物	kg	50	2.00	100.00	
9. 調味料	kg	10	10.00	100.00	
10. 衛生用品	kg	10	10.00	100.00	
11. 雑費	kg	10	10.00	100.00	
12. 合計	kg	1000	1.00	1000.00	

- (1) 分析したが質の低いスペクトルしか得られなかった
— 不正確な結果。
- (2) 可溶性バナジウムオキシクロリド／エチルアルミニウムセスキ塩化物触媒で実験室的に製造。

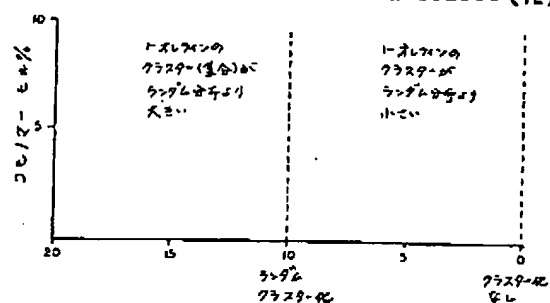


FIG.1

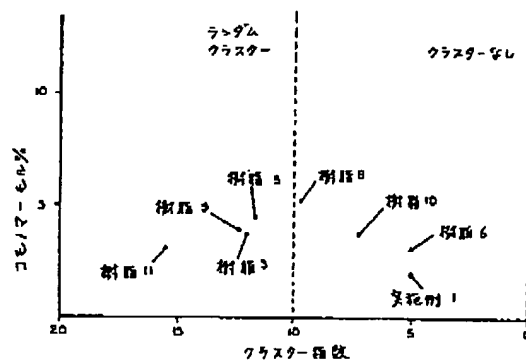


FIG.2

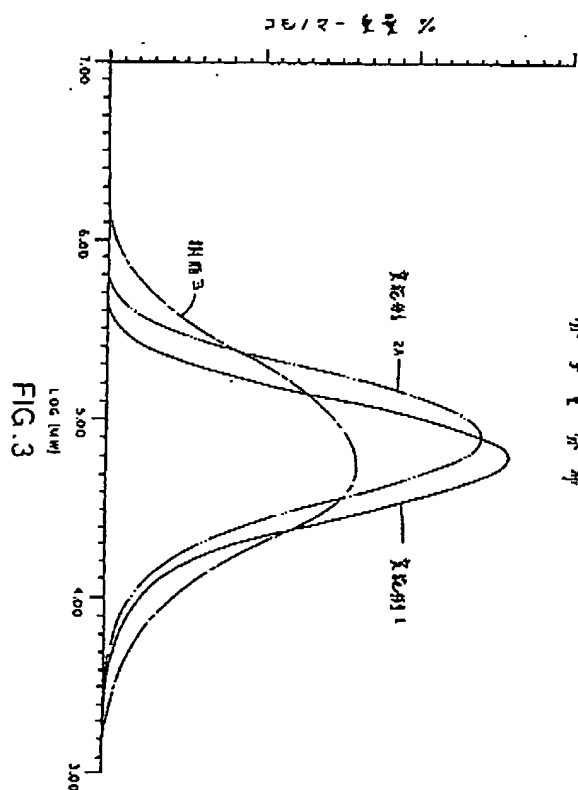


FIG.3

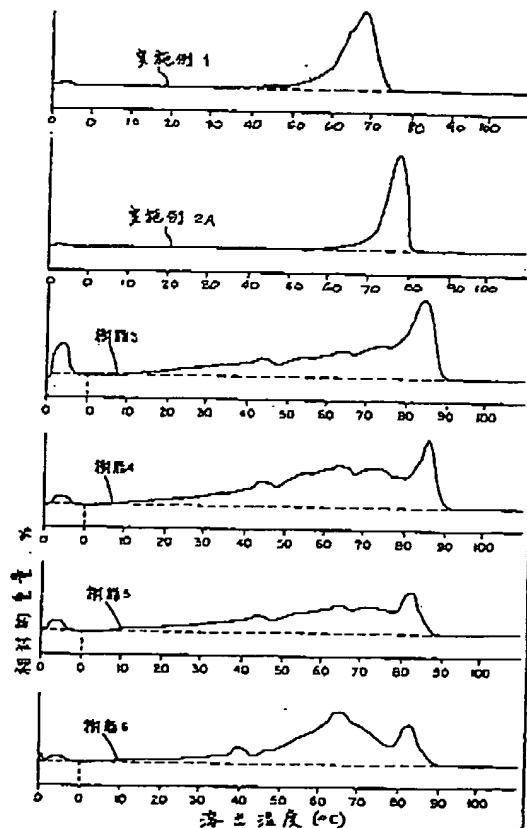
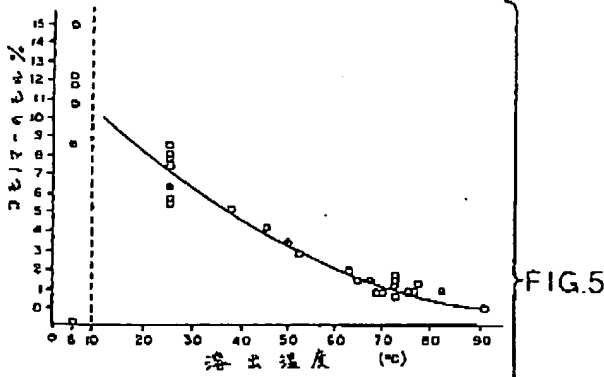
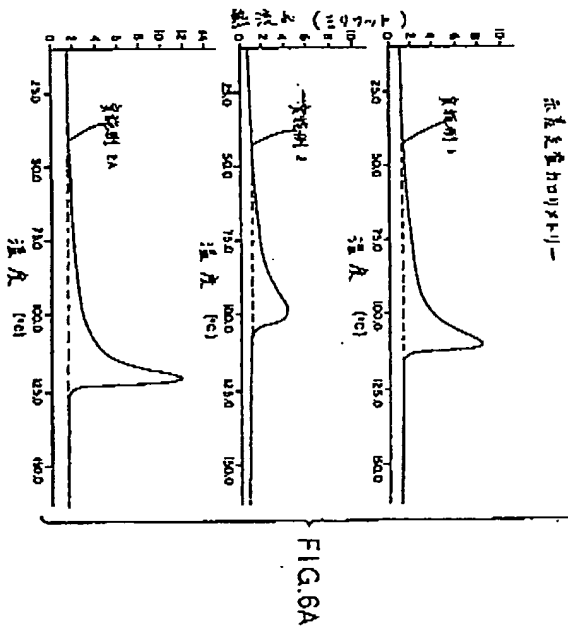
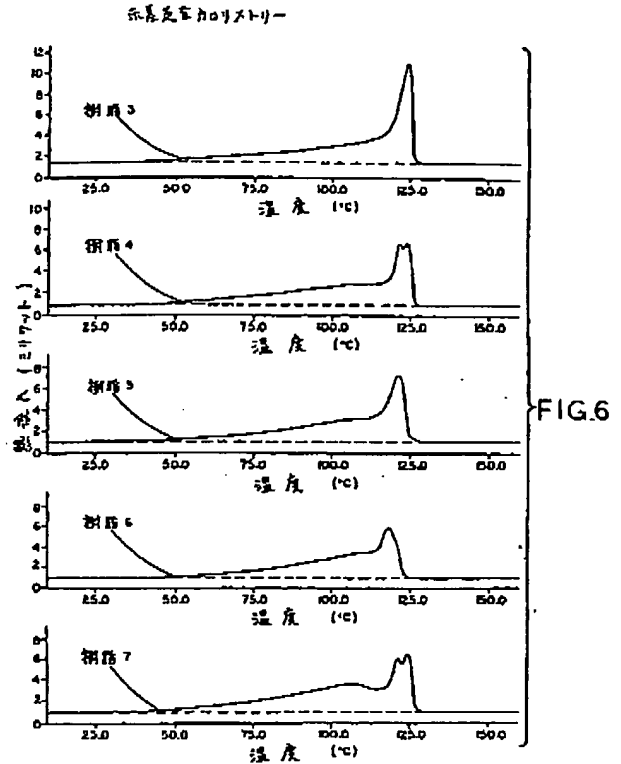


FIG.4



ブチン コモノマー	●
ヘキセン コモノマー	○
オクテン コモノマー	△



手続補正書

昭和63年10月11日

特許庁長官 殿

- 1 事件の表示
国際出願番号 PCT/US87/03299
- 2 発明の名称
不飽和エチレンポリマー
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名称 エクソン・ケミカル・パテント・インク
- 4 代理人
住所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号
相互永田町ビルディング 8階 電話 581-9371
氏名 (7101) 弁理士 山崎 行造
氏名 (8821) 弁理士 生田 晋郎
氏名 (7603) 弁理士 木村 博
氏名 (9444) 弁理士 竹中 俊子
- 5 補正命令の日付
昭和 年 月 日
- 6 補正の対象
タイプ印刷により誤記した明細書及び請求の範囲の図式文。
- 7 補正の内容
別紙のとおり (内容に変更なし)

63.10.11
581-9371

1. CLASSIFICATION OF DOCUMENT BY THE FBI IN ACCORDANCE WITH FBI AUTOMATIC DECLASSIFICATION GUIDE 2. DATE OF DECLASSIFICATION 3. DATE OF REVIEW 4. DATE OF REVIEW		PCC/USC 8705292
5. DATE OF DECLASSIFICATION 6. DATE OF REVIEW 7. DATE OF REVIEW		
8. DATE OF REVIEW 9. DATE OF REVIEW 10. DATE OF REVIEW		
11. DATE OF REVIEW 12. DATE OF REVIEW 13. DATE OF REVIEW		
14. DATE OF REVIEW 15. DATE OF REVIEW 16. DATE OF REVIEW		
17. DATE OF REVIEW 18. DATE OF REVIEW 19. DATE OF REVIEW		
20. DATE OF REVIEW 21. DATE OF REVIEW 22. DATE OF REVIEW		
23. DATE OF REVIEW 24. DATE OF REVIEW 25. DATE OF REVIEW		
26. DATE OF REVIEW 27. DATE OF REVIEW 28. DATE OF REVIEW		
29. DATE OF REVIEW 30. DATE OF REVIEW 31. DATE OF REVIEW		
32. DATE OF REVIEW 33. DATE OF REVIEW 34. DATE OF REVIEW		
35. DATE OF REVIEW 36. DATE OF REVIEW 37. DATE OF REVIEW		
38. DATE OF REVIEW 39. DATE OF REVIEW 40. DATE OF REVIEW		
41. DATE OF REVIEW 42. DATE OF REVIEW 43. DATE OF REVIEW		
44. DATE OF REVIEW 45. DATE OF REVIEW 46. DATE OF REVIEW		
47. DATE OF REVIEW 48. DATE OF REVIEW 49. DATE OF REVIEW		
50. DATE OF REVIEW 51. DATE OF REVIEW 52. DATE OF REVIEW		
53. DATE OF REVIEW 54. DATE OF REVIEW 55. DATE OF REVIEW		
56. DATE OF REVIEW 57. DATE OF REVIEW 58. DATE OF REVIEW		
59. DATE OF REVIEW 60. DATE OF REVIEW 61. DATE OF REVIEW		
62. DATE OF REVIEW 63. DATE OF REVIEW 64. DATE OF REVIEW		
65. DATE OF REVIEW 66. DATE OF REVIEW 67. DATE OF REVIEW		
68. DATE OF REVIEW 69. DATE OF REVIEW 70. DATE OF REVIEW		
71. DATE OF REVIEW 72. DATE OF REVIEW 73. DATE OF REVIEW		
74. DATE OF REVIEW 75. DATE OF REVIEW 76. DATE OF REVIEW		
77. DATE OF REVIEW 78. DATE OF REVIEW 79. DATE OF REVIEW		
80. DATE OF REVIEW 81. DATE OF REVIEW 82. DATE OF REVIEW		
83. DATE OF REVIEW 84. DATE OF REVIEW 85. DATE OF REVIEW		
86. DATE OF REVIEW 87. DATE OF REVIEW 88. DATE OF REVIEW		
89. DATE OF REVIEW 90. DATE OF REVIEW 91. DATE OF REVIEW		
92. DATE OF REVIEW 93. DATE OF REVIEW 94. DATE OF REVIEW		
95. DATE OF REVIEW 96. DATE OF REVIEW 97. DATE OF REVIEW		
98. DATE OF REVIEW 99. DATE OF REVIEW 100. DATE OF REVIEW		

This memo fulfills the privacy law requirements regarding the release of information to the public regarding the activities of the FBI. The release is in accordance with the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552). The release is for the purpose of providing information to the public.

Payroll Enclosures Class in REPORT column	Payroll/Class code	Payroll Entry (Serial/Date)	Publication date
E7-A- 006995J	19-01-43	CE-A- 3:27133 JP-A- 55019309 CA-A- 1100938 US-A- 45-2199	27-01-53 24-02-53 23-07-53 17-09-53
US-A- 4306041	15-12-41	None	
GB-A- 2099836	15-12-22	EE-A- 893443 FR-A- 2507189 JP-A- 55002110 NL-A- 8202251 DE-A- 3221853	08-12-52 10-12-52 07-01-53 03-01-53 37-02-53
EP-A- 0223394	27-05-57	AL-A- 6397646 JP-A- 62299304 US-A- 4465534	30-04-57 01-05-57 25-05-57

For more details about this survey, see *OSCE's Journal of the European Physical College*, No. 12/2004.

平成 7. 8. 18 発行

予 統 補 正 審

平成 6 年 12 月 18 日

特許法第17条第1項又は第17条の2の規定
による補正の掲載

昭和63年特許願第501191号(特表平 1-
501556号、平成 1 年 6 月 1 日発行公表特許
公報)については特許法第17条第1項又は第17条の2
の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。

Int.Cl. ⁸	識別 記号	庁内整理番号
C08F 210/18 4/64	MJM	8319-4J

特許庁長官 殿

- 1 事件の表示
昭和63年特許願第501191号
- 2 発明の名称
不飽和エチレンポリマー
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名 称 エクソン・ケミカル・パテンツ・インク
- 4 代理人
住 所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号
相互永田町ビルディング 8階
電話 3581-9371
氏 名 (7101) 弁護士 山 崎 行 彦
所 属 所
氏 名 (7603) 弁護士 木 村 博
- 5 拒絶理由通知の日付
平成 年 月 日
- 6 補正の対象
請求の範囲及び明細書。
- 7 補正の内容
別紙のとおり。

1 請求の範囲を以下の通り訂正する。

「請求の範囲」

1. エチレンと少なくとも1種のモノマーとのコポリマーであって、3.0以下の M_w/M_n を有し、0.1乃至10モルパーセントの α -内部非共役ジエン及び0乃至15重量パーセントの α -オレフィンを含み、その構造中に下記少なくとも1種のモノマーを少なくとも3モルパーセント組み入れており、 $10[(X) - (EXE)] / [2(X) - (X)]$ で表されるクラスター指数(ここで、(X)はコポリマー中の全モノマー単位のモル%であり、(EXE)はエチレン-モノマー-エチレンの三つ組セグメントのモル分率である)が9以下である、コポリマー。
2. 分子量分布が2.5以下である、請求項1のコポリマー。
3. コポリマーの55重量%より多くがコポリマー全体のモルパーセントで表されるメジアンモノマー含有率の50%以内のモノマー含有率を有するようなモノマー組成を有する、請求項1又は2のコポリマー。
4. クラスター指数が7以下である、請求項1乃至3のいずれか1請求項のコポリマー。
5. α -オレフィンが、プロピレン、ブテン-1、又はヘキセン-1である、請求項1乃至4のいずれか1請求項のコポリマー。
6. 構造中に少なくとも3モルパーセントの α -内部非共役ジエンを組み入れている、請求項1乃至5のいずれか1請求項のコポリマー。
7. 構造中に少なくとも1種のモノマーを少なくとも5モルパーセント組み入れている、請求項1乃至6のいずれか1請求項のコポリマー。
8. α -内部非共役ジエンが環状ジエンである、請求項1乃至7のいずれか1請求項のコポリマー。
9. 環状ジエンが4-ヘキサジエンである、請求項8のコポリマー。
10. α -内部非共役ジエンが環状ジエンである、請求項1乃至7のいずれか1請求項のコポリマー。
11. 環状ジエンが4-ビニルシクロヘキセンである、請求項10のコポリマー。
12. エチレンと少なくとも1種のモノマーとのコポリマーの製造方法で

あって、前記コポリマーは3.0以下の M_w/M_n を有し、0.1乃至10モルパーセントの α -内部非共役ジエン及び0乃至15重量パーセントの α -オレフィンを含むものであり、前記方法は、式(Cp) $_{m+n+p}$ M $_{m+n+p}$ R $_{m+n+p}$ (式中、Cpは遷移又は未遷移のシクロペンタジエニル錯体であり、MはIVB、VB又はVIB族の過遷金属であり、R及びR'はハロゲン、1乃至20の炭素原子を有するヒドロカルビル基又はヒドロカルビル基から独立に選択され、mは1〜3であり、nは0〜3であり、pは0〜3であり、m+n+pの合計はMの酸化状態に等しい)で表されるメタロセン錯体とアルコキサンを使用して、エチレンとモノマーを重合させることを含み、得られるコポリマーが、その構造中に前記少なくとも1種のモノマーを少なくとも3モルパーセント組み入れており、9以下の $10[(X) - (EXE)] / [2(X) - (X)]$ で表されるクラスター指数(ここで、(X)はコポリマー中の全モノマー単位のモル%であり、(EXE)はエチレン-モノマー-エチレンの三つ組セグメントのモル分率である)を有する、方法。

13. コポリマーの分子量分布が2.5以下である、請求項12の方法。
14. コポリマーの55重量%より多くがコポリマー全体のモルパーセントで表されるメジアンモノマー含有率の50%以内のモノマー含有率を有するようなモノマー組成を有する、請求項12又は13の方法。
15. クラスター指数が7以下である、請求項12乃至14のいずれか1請求項の方法。
16. α -オレフィンが、プロピレン、ブテン-1、又はヘキセン-1である、請求項12乃至15のいずれか1請求項の方法。
17. コポリマーが、構造中に少なくとも3モルパーセントの α -内部非共役ジエンを組み入れている、請求項12乃至16のいずれか1請求項の方法。
18. コポリマーが、構造中に少なくとも1種のモノマーを少なくとも5モルパーセント組み入れている、請求項12乃至17のいずれか1請求項の方法。
19. α -内部非共役ジエンが環状ジエンである、請求項12乃至18のいずれか

1 請求項の方法。

20. 線状ジエンが1,4-ヘキサジエンである、請求項19の方法。

21. α -内部非共役ジエンが環式ジエンである、請求項12乃至18いずれか1請求項の方法。

22. 環式ジエンが4-ビニルシクロヘキセンである、請求項21の方法。

2 明細書中第2頁10乃至12行「その不飽和は・・・ためのものである。」を「その不飽和は、エチレンポリマーがその不飽和がない場合には適さないその後の改善および種々の用途への使用のためのものである。」に訂正する。

3 同第6頁20行乃至第8頁10行の記載を次の通り訂正する。

「好ましい実施例の説明」

エチレンと、 α -内部非共役ジエンを含む少なくとも1種類の重合可能なモノマーとの重合によるコポリマー組成物であって、そのコポリマーが、最低約55重量パーセント、好ましくは約65重量パーセント、一層好ましくは約70重量パーセントのコポリマー分子が上記コポリマー組成物のモルパーセントであらわしたメジアン（中央値）モノマー量の約50%以内のモノマー量を有するという組成分布を示す。

説明のついでに、メジアン（多かれ少なかれ等しい量）モノマー量が2.0モルパーセントであるコポリマーは、その組成物の55重量パーセント、好ましくは65%、より一層好ましくは70重量パーセントが1.0~3.0モルパーセントのモノマー含量を示す。

本発明のその他の好ましい実施例は、エチレンと、 α -内部非共役ジエンを含む少なくとも1種類の重合可能なモノマーとから成るコポリマー組成物であって、コポリマーの分子重量分布（ M_w/M_n ）が約2.0またはそれ以下、好ましくは2.5またはそれ以下、より好ましくは約2.0であるコポリマー組成物である。

本発明のその他の好ましい実施例は、エチレンと、 α -内部非共役ジエンを含む少なくとも1種類のモノマーとの重合によって得られるポリマー組成物であって、その組成内に最低3モル%、好ましくは5モル%、より好ましくは10モル%の上記少なくとも1種類のモノマー単位を含み込み、約9

しくは10モル%の上記少なくとも1種類のモノマー単位を含み込み、約9またはそれ以下、好ましくは5~9の間のクラスター指数を有するコポリマー組成物である。

説明のエチレンコポリマーは、特に、ジエンモノマーのより効率的な使用によってポリマーの結晶性をコントロールすることに起因する改善された特性を有する。すなわち、ジエンモノマーの効率的な使用は、既知の不飽和をもつエチレンコポリマーでは今まで達成できなかった、ジエンモノマーのポリエチレン鎖に沿った結晶化の改善を含む。したがって、本発明のポリマーは、これまで既知の不飽和ポリマーを用いていた用途に特に広く適用されるのみならず、これまで使用できた材料に比べて遙かに改善された、すぐれた全体的物理的特性を有する。本発明の改良された特性は、本発明のポリマー分子の配列に沿ってジエンモノマーおよびその他のモノマーが結晶化して分散していることによるものである。」

4 同第16頁14行「(XEX)」を「(BEB)」に訂正する。

5 同第20頁11行「コポリマーフラクション」を「コポリマーの各フラクション」に訂正する。

6 同第20頁14行「重合メジアン」を「重合媒体」に訂正する。

7 同第30頁24行「種々、または」を「種々または」に訂正する。

8 同第32頁20行「(TMA)、13.1重量%」を「(TMA)の13.1重量%」に訂正する。

9 同第34頁6行「実施例1A」を「実施例2」に訂正する。

10 同第34頁11乃至12行「脱ガスした乾燥1,4-ヘキサジエン100ccを」「脱ガスした乾燥1,4-ヘキサジエン50cc、乾燥1-ヘキサセン50ccを」に訂正する。

11 同第37頁の表を下記の通り訂正する。

試料	モノマー組成 (重量%)	重合率 (%)	M_w/M_n	クラスタ指数	不飽和度 (%)
1	1,4-ヘキサジエン	1.1	10.5	3.0	11.9
2	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.0	3.0	12.0
3	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
4	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
5	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
6	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
7	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
8	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
9	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
10	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
11	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
12	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
13	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
14	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
15	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
16	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
17	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
18	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
19	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
20	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
21	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
22	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
23	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
24	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
25	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
26	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
27	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
28	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
29	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
30	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
31	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
32	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
33	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
34	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
35	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
36	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
37	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
38	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
39	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
40	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
41	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
42	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
43	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
44	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
45	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
46	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
47	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
48	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
49	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
50	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
51	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
52	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
53	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
54	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
55	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
56	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
57	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
58	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
59	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
60	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
61	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
62	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
63	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
64	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
65	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
66	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
67	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
68	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
69	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
70	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
71	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
72	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
73	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
74	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
75	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
76	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
77	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
78	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
79	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
80	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
81	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
82	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
83	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
84	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
85	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
86	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
87	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
88	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
89	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
90	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
91	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
92	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
93	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
94	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
95	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
96	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
97	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
98	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
99	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5
100	1,4-ヘキサジエン	1.9	12.5	3.0	12.5